

СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ NI-CO-MN КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СВС

Пугачева Е.В., Андреев Д.Е.

Руководитель – с.н.с, к.х.н. Борщ В.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка
e-mail: HelP@ism.ac.ru

Увеличение массы техногенных газовых выбросов и ужесточение экологических норм требуют разработки новых высокоэффективных и дешевых катализаторов для систем нейтрализации.

Ранее нами было показано, что каталитической активностью в процессах глубокого окисления СО и углеводородов обладают высокопористые многокомпонентные сплавы 3d-металлов (типа металлов Ренея), полученные из СВС-интерметаллидов $(\text{NiAl}_3)_x(\text{CoAl}_3)_y$ и $(\text{NiAl}_3)_x(\text{CoAl}_3)_y(\text{MnAl}_3)_z$ [1].

Традиционный способ получения металлов Ренея – выщелачивание многокомпонентных интерметаллидов (в данном случае алюминидов) металлов. В данной работе исходные интерметаллиды были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. Данный метод объединяет в себе два метода получения материалов: алюмотермию и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Суть процесса заключается в протекании высокоэкзотермических реакций в волне горения между исходными порошковыми компонентами – оксидами металлов и металлом-восстановителем. В результате этого развиваются высокие температуры (выше температуры плавления продуктов реакции, до 3000°C) без привлечения дополнительных источников тепла, что приводит к формированию расплава продуктов синтеза.

В общем виде химическую схему для получения многокомпонентных интерметаллидных составов методом СВС-металлургии можно представить как:

$(\text{O}_{x1} + \text{O}_{x2} + \text{O}_{x3} + \dots + \text{O}_{xn}) + \text{R} \rightarrow [\text{Многокомпонентный сплав}] + \text{R}_k\text{O}_l$
где: O_{xn} – оксиды Ni, Co, Mn и т.д.; R – металл-восстановитель (Al);
[Многокомпонентный сплав] – в данном случае $(\text{NiAl}_3)_x(\text{CoAl}_3)_y$ или $(\text{NiAl}_3)_x(\text{CoAl}_3)_y(\text{MnAl}_3)_z$.

Вследствие высоких температур горения сам процесс синтеза очень кратковременный и, как правило, занимает нескольких десятков секунд. С увеличением содержания алюминия в синтезированных сплавах наблюдается ухудшение процесса фазоразделения металлической и оксидной фаз, поэтому эксперименты проводили в условиях воздействия высоких массовых полей (перегрузки), создаваемых в центробежной СВС-установке (рис.1).

Рис.1. Схема центробежной СВС-установки.

(1)-электродвигатель с регулируемым числом оборотов, (2)-тахометр, (3)-коллектор, (4)-ротор, (5)-группа фотодиодов для измерения скорости горения, (6)-тугоплавкая форма, (7)- экзотермическая смесь, (8)-инициирующая спираль

Данный метод синтеза позволяет получать как отдельную интерметаллидную фазу, так и нанесенную путем пропитки на специально добавленный гранулированный или пористый монокристаллический носитель.

Приготовление катализатора осуществляется путем удаления алюминия из интерметаллидного прекурсора травлением 20%-ным водным раствором NaOH или KOH, с последующим удалением остаточного водорода раствором перекиси водорода. Полученный катализатор имеет удельную поверхность порядка $10 \text{ м}^2/\text{г}$, остаточное содержание алюминия – порядка 5%.

Исследования микроструктуры поверхности катализаторов (Рис. 1.) показали, что на участках образца, обогащенных марганцем, образуется густой слой наноразмерных волосков (толщина волосков порядка 80-90 нм), состоящих, по-видимому, из оксида марганца. Однако таких участков сравнительно мало, и они не вносят существенного вклада в увеличение удельной поверхности образцов. Но, не смотря на это, они существенно стабилизируют каталитическую активность и несколько увеличивают ее.

Ni – Co

Ni-Co-Mn

Рис. 1. Микроструктура образцов различного состава

Экспериментальная оценка активности катализаторов проводилась в проточном кварцевом реакторе с поворотным потоком газа на модельной смеси, состоящей из 0,3 об.% пропана, 0,5 об.% CO, 5,8 об.% кислорода, остальное – азот. Относительная объемная скорость газа составляла $120\,000 \text{ ч}^{-1}$.

Рис.2. Зависимость активности образцов в процессе окисления СО от количества опытов

Активность и стабильность Ni-Co-Mn катализаторов достаточно высока. 80%-ная конверсия СО достигается при температуре 200°C, а пропана – при 350°C.

Данный метод синтеза открывает широкие перспективы для получения высокопористых полиметаллических катализаторов различного состава, в том числе, на носителях в форме пористых блоков.

Литература

1. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов. Доклады АН. 2008, Т. 419, №6, с.775-777.
2. Юхвид В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах.// Изв. АН СССР "Металлы", № 6, 1980, с. 61-64.